



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|--|------------------------------|----|--------------|------------------------------|----|--------------|---------------------------|----|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13, 7/135</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22078</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)</p> | | | | | | | | | |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04699</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1997 (29.08.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 30%;">196 47 493.0</td><td style="width: 30%;">16. November 1996 (16.11.96)</td><td style="width: 40%;">DE</td></tr><tr><td>196 47 494.9</td><td>16. November 1996 (16.11.96)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 16 780.2</td><td>22. April 1997 (22.04.97)</td><td>DE</td></tr></table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUNZ, Manuela [DE/CH]; 18, route du Confin, CH-1723 Marly (CH). LE CRUER, Dominique [CH/CH]; 13, Les Epinettes, CH-1723 Marly (CH).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).</p> | | 196 47 493.0 | 16. November 1996 (16.11.96) | DE | 196 47 494.9 | 16. November 1996 (16.11.96) | DE | 197 16 780.2 | 22. April 1997 (22.04.97) | DE | <p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, -BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, -NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |
| 196 47 493.0 | 16. November 1996 (16.11.96) | DE | | | | | | | | | |
| 196 47 494.9 | 16. November 1996 (16.11.96) | DE | | | | | | | | | |
| 197 16 780.2 | 22. April 1997 (22.04.97) | DE | | | | | | | | | |
| <p>(54) Title: AGENTS FOR DYING AND DECOLORIZING FIBERS</p> <p>(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG UND ENTFÄRBUNG VON FASERN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Multicomponent kit to dye or decolorize fibers, specially hair, characterized in that it comprises agents for oxidative or non-oxidative dying of fibers, specially hair, as component (I), and agents for removal of coloring by reduction with a reductone and/or thiol and/or sulfite content as component (II).</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente (I) Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere Haaren und als Komponente (II) Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung mit einem Gehalt an einem Redukton und/oder einem Thiol und/oder einem Sulfit enthält.</p> | | | | | | | | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidsschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

B e s c h r e i b u n g

Mittel zur Färbung und Entfärbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, der sowohl Mittel zur Erzeugung einer Färbung auf der Faser als auch Mittel zur reduzierenden Entfärbung der Färbung enthält.

Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Graunteilen, hierbei werden die bei einem Graunteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Graunteil von bis zu 100 % oder zum „Hellerfärben“ verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, sind in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) weit verbreitet. Sie können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel mehrere Haarwäschen.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, werden ebenfalls häufig in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Es ist bekannt, daß oxidativ im Haar erzeugte farbige Polymere im allgemeinen sehr haltbar gegen äußere Einflüsse wie Wasser, Shampoo oder Licht sind. Je nach Färbetechnik sind sie so fest verankert, daß sie im allgemeinen bis zum nächsten Haarschnitt im Haar verbleiben. Ist eine Entfernung der Färbung gewünscht, müssen relativ aggressive Chemikalien, wie Formaldehyd-sulfoxylate, Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte eingesetzt werden. Eine weitgehende Entfärbung ist so zwar möglich, ist aber gesundheits-schädlich oder mit Haarschädigungen verbunden.

Eine teilweise Entfärbung von nicht-oxidativen Tönungen ist in der Regel bereits durch mehrmaliges Haarewaschen möglich, eine gezielte und vollständige sofortige Entfernung der Haarfarbe ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

Soll eine besondere Haarfarbe nur für einen kurzen Zeitraum getragen werden, ist daher sowohl bei oxidativen als auch bei nicht-oxidativen Färbungen die Entfernung der Haarfarbe unter milden und schonenden Bedingungen ein bisher ungelöstes Problem.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch den Einsatz einer Kombination eines geeigneten Reduktors, beispielsweise Ascorbinsäure, und/oder eines Thiols und/oder eines Sulfits gelöst.

Der Einsatz von Ascorbinsäure in Haarpflegemitteln oder Haarfärbemitteln ist an sich bekannt. In der EP-PS 0 401 454 wird zum Beispiel vorgeschlagen, Reste von Wasserstoffperoxid, die nach einer oxidativen

Behandlung im menschlichen Haar zurückbleiben, mit einer wäßrigen Lösung von Ascorbinsäure zu entfernen.-Hierfür geeignet sind Ascorbinsäure enthaltende Brausetabletten, die unmittelbar vor der Anwendung in Wasser aufgelöst werden, das dann zur Haarspülung eingesetzt wird.

Weiterhin wird Ascorbinsäure in der DE-OS 1 444 216 in einem flüssigen Haarfärbemittel eingesetzt, um das sonst instabile flüssige Mittel haltbar zu machen. Auch das Oxidationshaarfärbemittel gemäß der DE-OS 3 642 097 enthält Ascorbinsäure als Stabilisator. Umso überraschender ist es, daß Ascorbinsäure vorteilhaft auch zur reduzierenden Entfernung von Oxidationsfarben aus Fasern, beispielsweise menschlichen Haaren, verwendet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er als Komponente (I) Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, und als Komponente (II) Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung mit einem Gehalt an einem Redukton und/oder einem Thiol und/oder einem Sulfit enthält.

Die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer oxidativen Färbung (Komponente (I)) bestehen in der Regel aus einer Mischung von zwei Komponenten, nämlich einer Farbträgermasse, welche die als Entwicklersubstanz und Kupplersubstanz bezeichneten Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls nicht-oxidative Farbstoffe enthält, und einem Oxidationsmittel, welches unmittelbar vor

der Anwendung zwecks Bildung des Oxidationsfarbstoffes zugesetzt wird, während die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer nicht-oxidativen Färbung (Komponente (I)) in der Regel in Form eines Einkomponentenpräparates vorliegen.

Der erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Kit enthält im Falle der oxidativen Färbung in der Farbträgermasse als Entwicklersubstanz mindestens eine zur Bildung von Oxidationsfarbstoffen geeignete Farbstoffvorstufe. Besonders geeignet hierfür sind 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4 aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol sowie 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und/oder deren Salze.

Außerdem enthält die Farbträgermasse im Falle der oxidativen Färbung mindestens eine zur Bildung einer Oxidationsfarbe geeignete Kupplersubstanz. Hierfür können aromatische m-Diamine, m-Aminophenole, Polyphenole oder Naphthole eingesetzt werden. Besonders geeignet sind N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-

propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion und/oder deren Salze.

Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen sind in der Farbträgermasse jeweils in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann diese, Oxidationsfarbstoffe enthaltende, Farbträgermasse gegebenenfalls zusätzlich nicht-oxidative Farbstoffe (nachfolgend „direktziehende Farbstoffe“ genannt), wie zum Beispiel 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol

(HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzohydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11),
3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzotrihydrochlorid
(HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol,
4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol
(HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol
(HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol,
1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12),
4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No.
13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14),
4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15),
1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon,
1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505,
Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC
Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-
anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon
(HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red
No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse
Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-
hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7,
Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-
chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-
(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7),
3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue
No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-
chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-
hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-
methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-
imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid

(CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1),

2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz

(CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy~~ys~~spiro[isobenzofuran-1(3H);9'(9H)xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-[isobenzofuran-1(3H);9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)-phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-

sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamin)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), insbesondere 2,6-Diamino-3-(pyridin-3-yl)azo-pyridin, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), oder Nitrofarbstoffe, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2),

4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), enthalten. Besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind hierbei 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13),

8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid, 4-Amino-3-nitro-phenol, 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid und/oder 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol sowie 2,6-Diamino-3-(pyridin-3-yl)azopyridin.

Die direktziehenden Farbstoffe können in dieser Farbträgermasse in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt werden.

In dem Mehrkomponenten-Kit befindet sich getrennt von der Farbträgermasse auch das Oxidationsmittel. Die Menge des in dem Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Wasserstoffperoxids oder der Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte oder der oxidierend wirkenden Enzyme ist so bemessen, daß sie ausreicht, um die Mischung der Farbstoffvorstufen quantitativ in den Oxidationsfarbstoff umzusetzen. Dabei kann das Oxidationsmittel entweder in gebrauchsfertiger Form oder als Trockensubstanz vorliegen, die nach Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels angewendet werden kann.

Als Oxidationsmittel, das ebenfalls in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthalten ist, werden in der Regel Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat verwendet, wobei Wasserstoffperoxid

besonders bevorzugt ist. Im allgemeinen werden Wasserstoffperoxid oder die Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte zur Oxidation der Farbstoffvorstufen in einer Konzentration von 1 bis 12 Gewichtsprozent eingesetzt.

Haarschonender ist jedoch die enzymatische Oxidation der Farbstoffvorstufen mit Hilfe von Luft oder Sauerstoff. Sie zeichnet sich durch besonders milde Bedingungen aus. Der pH-Wert liegt im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich und die verwendeten Enzymproteine greifen die Haarstruktur nicht an. Im Gegensatz zur Anwendung von Peroxiden ist jedoch bei der Anwendung von oxidierend wirkenden Enzymen ein "Hellerfärben" der Haare nicht möglich.

Für die oxidative Erzeugung von Oxidationsfarben mit Hilfe von Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Enzymen stehen einstufige oder mehrstufige enzymatische Oxidationssysteme zur Verfügung. Bei den einstufigen Enzymsystemen können aromatische Phenole und Amine in einer Färbemischung unter Sauerstoffzufuhr ohne Peroxidzusatz direkt zum polymeren Farbstoff oxidiert werden. Hierfür sind Phenoloxidasen, vorzugsweise Laccasen, geeignet. Im Gegensatz hierzu werden bei den mehrstufigen enzymatischen Oxidationssystemen mehrere Enzyme für die Farbstoffproduktion benötigt.

Für ein mehrstufiges, enzymatisches Oxidationssystem zur Herstellung des Oxidationsfarbstoffes aus den Farbvorstufen kann eine Kombination eines Sauerstoff-Oxidoreductase/Substrat-Systems und einer Peroxidase angewendet werden. Beispiele für ein Sauerstoff-Oxidoreductase/Substrat-System sind folgende:

Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4)/D-Glucose
Alkohol-Oxidase (EC 1.1.3.13)/Ethanol
Pyruvat-Oxidase (EC 1.2.3.3)/Pyruvat
Oxalat-Oxidase (EC 1.2.3.4)/Oxalat
Cholesterin-Oxidase (EC 1.1.3.6)/Cholesterin
Uricase (EC 1.7.3.3)/Harnsäure
Lactat-Oxidase/Milchsäure
Xanthin-Oxidase (EC 1.1.3.22)/Xanthin.

Die für die Enzyme in Klammern angegebenen Klassifizierungen erfolgen gemäß der "Classification of the International Union of Biochemistry on Nomenclature and Classification of Enzymes (1984)".

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationsfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer nicht-oxidativen Färbung (Komponente (I)) enthalten als Farbstoffe die vorgenannten direktziehenden Farbstoffe, wobei diese Farbstoffe in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt werden.

Das nicht-oxidative Färbemittel kann beispielsweise in Form einer Lösung, insbesondere einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung vorliegen. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel, ein Aerosolschaum oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in oxidativen beziehungsweise nicht-oxidativen Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die

Farbträgermasse) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen oxidativen beziehungsweise nicht-oxidativen Färbemittels beträgt in der Regel 3 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Oxidationsfärbemittels stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis beeinflusst wird.

Zur Einstellung des für die Färbung geeigneten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonat oder Ammoniumcarbonat, vorzugsweise Ammoniumhydroxid, oder Säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Insbesondere bei der enzymatisch katalysierten Oxidation empfiehlt sich zur Kontrolle des pH-Wertes die Verwendung eines Puffersystems. Dabei können Zitratpuffer, Phosphatpuffer oder Boratpuffer eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung eines Boratpuffers (Borsäure/NaOH) oder eines Phosphatpuffers ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$).

Im Falle der oxidativen Färbung wird unmittelbar vor der Anwendung eines der vorstehend genannten Oxidationsmittel mit der die

Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe sowie die übrigen Hilfsmittel enthaltenden Farbträgermasse vermischt und auf das Haar aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:2 besonders bevorzugt ist.

Im Falle der nicht-oxidativen Färbung wird das Färbemittel auf das Haar aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung sodann 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kits ist das Mittel zur Entfärbung der mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern der Komponente (II), welches eine Kombination von Reduktionen und/oder Thiolen und/oder Sulfiten enthält.

Als Reduktone können zum Beispiel Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salze oder Ester, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbat, Hydroxypropandial (Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-

cyclopenten-1-on (Reduktinsäure) oder Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent, insbesondere von 2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Verwendung von Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure und insbesondere von Ascorbinsäure bevorzugt ist. Bei Verwendung von Ascorbinsäuresalzen oder Isoascorbinsäuresalzen kann die freie Säure auch in situ aus den Salzen, beispielsweise den Alkalimetallascorbaten oder Erdalkalimetallascorbaten beziehungsweise den Alkalimetallisoascorbaten oder Erdalkalimetallisoascorbaten, durch Zusatz einer Säure erzeugt werden. Dies ist wegen der besseren Löslichkeit der Salze in Wasser insbesondere bei höheren Konzentrationen von Vorteil. Als Ascorbinsäuresalze oder Isoascorbinsäuresalze kommen hierbei insbesondere das Calciumsalz, das Magnesiumsalz und das Natriumsalz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure in Betracht.

Als Thiole können Cystein oder dessen Salze, N-Acetylcystein, Cysteamin oder dessen Salze, Mercaptoacetaldehyd, Penicillamin, Glutathion, Homocystein oder dessen Salze und/oder Calciumthioglykolat eingesetzt werden, wobei Cystein und dessen Salze besonders bevorzugt werden.

Weiterhin kann das Entfärbemittel Sulfite, beispielsweise Alkalisulfite oder Erdalkalisulfite, insbesondere Natriumsulfit, enthalten um eine Rückoxidation der eventuell im Haar verbleibenden Farbstoffvorstufen zu verhindern.

Die Einsatzmenge an Thiol beträgt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent, während das Sulfit in einer Menge

von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent eingesetzt wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Entfärbemittel eine Kombination aus mindestens einem Redukton, vorzugsweise Ascorbinsäure, mindestens einem Thiol, vorzugsweise Cystein und/oder Cystein-Hydrochlorid, und mindestens einem Sulfit, vorzugsweise Natriumsulfit.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, zur Entfärbung ein Mittel zu verwenden, welches ein Thiol und/oder ein Sulfit beziehungsweise ein Redukton in Kombination mit einem Thiol oder einem Sulfit enthält.

Das Mittel zur reduzierenden Entfärbung der mit einer Kombination von Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern (im folgenden „Entfärbemittel“ genannt) kann als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung, insbesondere als Wasser/n-Propanol-Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Entfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponenten-präparates konfektioniert sein kann. Das Entfärbemittel kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette - oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, das Entfärbemittel hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Entfärbepulver oder Entfärbegranulat beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des

Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Das Entfärbemittel kann zusätzliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain, enthalten.

Der pH-Wert des Entfärbemittels beträgt etwa 1,8 bis 6, insbesondere 2,5 bis 4. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von weiteren Säuren, beispielsweise α -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Die Einwirkungszeit des Entfärbemittels beträgt je nach zu entfärbender Färbung und Temperatur (etwa 20 bis 50 Grad Celsius) 5 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr der Entfärbeprozess beschleunigt werden kann. Nach Beendigung der Einwirkungszeit des Entfärbemittels wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und einer Spülung, vorzugsweise einer sauren Spülung, behandelt und sodann getrocknet.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Entfärbemittels der Komponente (II) ist natürlich nicht auf die Entfärbung der mit der Komponente (I) des erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kits erzeugten Haarfärbungen beschränkt. Vielmehr kann die Entfärbezubereitung der Komponente (II) ganz allgemein zur Entfärbung von Haarfärbungen eingesetzt werden, auch wenn diese nicht mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbemittels der Komponente (I), sondern auf einem ganz anderen und unabhängigen Weg erzeugt wurden. Darüber hinaus eignet sich die erfindungsgemäße Entfärbezubereitung der Komponente (II) auch zur Entfärbung von anderen natürlichen oder synthetischen Fasern wie zum Beispiel Baumwolle, Wolle, Seide, Viskose, Nylon, Celluloseacetat, sofern diese mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbt worden sind, und ist nicht auf die Entfärbung von Keratinfasern, beispielsweise menschlichen Haaren, beschränkt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher auch die Verwendung einer Kombination von Reduktionen, wie zum Beispiel Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salzen oder Estern, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbinsäure, Hydroxypropandial

(Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure) oder Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere Ascorbinsäure, und/oder Thiolen, insbesondere Cystein oder dessen Salzen, und/oder Sulfiten, insbesondere Natriumsulfit, zur reduktiven Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, insbesondere Haaren, sowie das vorstehend beschriebene Entfärbemittel. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung einer Kombination von mindestens einem Redukton, insbesondere Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure oder deren Salzen, und mindestens einem Thiol, insbesondere Cystein und/oder Cystein-Hydrochlorid, und mindestens einem Sulfit, insbesondere Natriumsulfit.

Das erfindungsgemäße Entfärbemittel ermöglicht eine schnelle, schonende und gleichmäßige Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern ohne Restverfärbungen des Haares.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1.1 bis 1.5:

a. Oxidationshaarfärbemittel

| | |
|--|---------------|
| Entwicklersubstanz(en) (gegebenenfalls mit | Mengenangaben |
| NH ₃ (25%ige wäßrige Lösung) oder | in Tabelle 1 |
| NaOH (10%ige wäßrige Lösung) versetzen) | |

| | |
|---|---------------|
| Kupplersubstanz(en) (gegebenenfalls mit | Mengenangaben |
| NH ₃ (25 %ige wäßrige Lösung) oder | in Tabelle 1 |
| NaOH (10 %ige wäßrige Lösung) versetzen) | |

| | |
|-----------------|---------------|
| Nitrofarbstoffe | Mengenangaben |
| | in Tabelle 1 |

| | |
|---|-------------|
| Dinatrium-ethylendiaminotetraacetat | 0,30 g |
| Natriumsulfit | 0,40 g |
| Natriumlaurylethersulfat (28 %ige wäßrige Lösung) | 10,00 g |
| Isopropanol | 10,00 g |
| Ammoniak (25 %ige wäßrige Lösung) | 9,10 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

5g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 5g einer 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf die Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei

40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

b1. Entfärbegel:

| | |
|---|-------------|
| Ascorbinsäure | 5,00 g |
| Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD) | 2,00 g |
| Cystein | 2,00 g |
| Natriumsulfit | 0,05 g |
| Wasser | ad 100,00 g |

b2. Entfärbegel:

| | |
|---|-------------|
| Isoascorbinsäure | 5,00 g |
| Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD) | 2,00 g |
| Cystein | 2,00 g |
| Natriumsulfit | 0,05 g |
| Wasser | ad 100,00 g |

b3. Entfärbegel:

| | |
|---|-------------|
| Natriumascorbat | 5,60 g |
| Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD) | 1,50 g |
| Cystein-Hydrochlorid | 2,50 g |
| Natriumsulfit | 0,05 g |
| Zitronensäure | 5,00 g |
| Wasser | ad 100,00 g |

b4. Entfärbegel:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Ascorbinsäure | 10,00 g |
| Hydroxyethylcellulose | 2,00 g |
| Glutathion | 1,00 g |
| Wasser | ad 100,00 g |

b5. Entfärbebalsam:

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Cetylstearylalkohol | 4,50 g |
| Cetyllactat | 0,50 g |
| Dimethicone | 0,50 g |
| Cetyltrimethylammoniumchlorid | 0,65 g |
| Ascorbinsäure | 6,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

b6. Entfärbegel:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Ascorbinsäure | 6,00 g |
| Hydroxyethylcellulose | 2,00 g |
| Wasser | ad 100,00 g |

Der pH-Wert des Entfärbegels wird erforderlichenfalls mit einer geeigneten Säure oder Base auf 2,5 bis 3 eingestellt.

Auf das gefärbte Haar trägt man das oben beschriebene Entfärbegel auf und läßt es jeweils 30 Minuten bei 37 Grad Celsius (Entfärbemittel b1 bis b3) beziehungsweise 60 Minuten bei 40 Grad Celsius (Entfärbemittel b4 und b5) beziehungsweise 20 bis 60 Minuten bei 25 bis 30 Grad Celsius (Entfärbemittel b6) unter einer Plastikabdeckung einwirken, danach wird

gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen, mit einer sauren Pflegespülung (pH = 2 - 3)-behandelt, mit Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Ergebnis dieser Entfärbbehandlung ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Färbe- und Entfärbe-Resultate

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbe-% |
|-----|--|----------------------|---------------------------|---|---|------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.1 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol sulfat: 0,62 g | tiefviolett | unbehandelte Haare: | | | 87 |
| | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: 0,55 g | | 37,29; +8,13; +15,88 | | | |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g | Nach dem Färben: | | | | |
| | | 25,24; +12,32; +3,35 | | | | |
| | | | nach 1x Entfärben mit b2: | | | |
| | | | 35,95; +9,42; +14,42 | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|--|--------------------------------|---------------------------|--------------|----|----|
| | | | | L | a | b |
| 1.2 | 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol hydrochlorid: 1,05 g | orange | unbehandelte Haare: | | | |
| | | | 37,29; +8,13; +15,88 | | | |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g | | Nach dem Färben: | | | 30 |
| | | | 30,22; +14,32; +14,00 | | | |
| | | | nach 1x Entfärben mit b1: | | 84 | |
| | | | 37,57; +9,35; +16,71 | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbungs-% |
|-----|---|---------------------|---|---|---|---------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.3 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: | violett | unbehandelte Haare: | | | 79 |
| | 0,44 g | | 37,29; +8,13; +15,88 | | | |
| | 4-Amino-3-methyl phenol: 0,37 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol dihydrochlorid: 0,48 g | | 26,31; +4,95; +3,55 | | | |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,37 g | | nach 1x Entfärben mit b3 : 39,77; +9,37; +17,90 | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination + Nitrofarbstoffe | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbungs-% |
|-----|---|------------------------|---|---|---|---------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.4 | 4-Amino-3-methyl phenol: 0,61 g | violett | unbehandelte Haare: | | | 81 |
| | 1-Naphthol: 0,36 g | | 37,29; +8,13; +15,88 | | | |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,31 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]1- | | 30,42; +10,41; +7,99 | | | |
| | [2(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitro- benzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12): 0,5 g | | nach 1x Entfärben mit b1 : 37,72; +9,30; +14,26 | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbe-% |
|-----|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------|--------|------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.5 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: | rot | unbehandelte Haare: | | | 90 |
| | 0,22 g | | 83,29; | -0,48; | +10,40 | |
| | 4-Amino-3-methyl phenol: 0,50 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g | | 47,18; | +31,48; | +17,32 | |
| | | | nach 1x Entfärben mit b3 : | | | |
| | | | 80,94; | +0,33; | +15,74 | |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination + Nitrofarbstoffe | Farbton nach | | Farbmeßwerte | | | Entfärbungs-% |
|-----|--|---------------------------|---------------------|--------------|----|----------------------|---------------|
| | | Färben | L | a | b | | |
| 1.6 | 1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,83 g | dunkelbraun | unbehandelte Haare: | | | 34,41; +7,27; +13,78 | |
| | 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]- anisol-sulfat: 0,42 g | Nach dem Färben: | | | | | |
| | 4-Amino-3-methylbenzol: 0,46 g | 21,22; +4,66; +3,90 | | | | | |
| | 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol: 0,225 g | nach 1x Entfärben mit b3: | | | 96 | | |
| | 33,87; +7,53; +13,97 | | | | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbung: % |
|-----|---|------------------------|---|---|---|---------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.7 | 1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,83 g | dunkelbraun | unbehandelte Haare: | | | |
| | 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)- aminoanisol-sulfat: 0,42 g | | 34,41; +7,27; +13,78 | | | |
| | 4-Amino-3-methylphenol: 0,46 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | | | 21,22; +4,66; +3,90 | | | |
| | 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol: 0,225 g | | nach 1x Entfärben mit b5: 33,87; +7,53; +13,97 | | | 96 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbungs-% |
|-----|--|------------------------|---|---|---|---------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.8 | 4-Amino-3-methylphenol: 1,92 g | blauviolett | unbehandelte Haare: | | | 86 |
| | 1-Naphthol: 0,32 g | | 34,41; +7,27; +13,78 | | | |
| | 2-Amino-4[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol sulfat: 0,61 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 5-Amino-2-methylphenol: 1,38 g | | 22,82; +8,86; +3,87 | | | |
| | HC Blue 12: 1,00 g | | nach 1x Entfärben mit b4: 35,38; +8,95; +12,92 | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärb-% |
|-----|---|------------------------|-----------------------------------|--------|--------|-----------|
| | | | L | a | b | |
| 1.9 | 4-Amino-3-methylphenol: 1,43 g | beaujolais | unbehandelte Haare: | | | |
| | 1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,28 g | | 34,41; | +7,27; | +13,78 | |
| | 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)- aminoanisol-sulfat: 0,42 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 1-Naphthol: 0,21 g | | 22,10; | +6,80; | +3,54 | |
| | 5-Amino-2-methylphenol: 0,92 g | | nach 1x Entfärben mit b5 : | | | 83 |
| | 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol: 0,075 g | | 32,29; | +8,14; | +11,43 | |
| | HC Blue 12: 0,66 g | | | | | |
| | | | | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbe-% |
|------|--|------------------------|----------------------------------|---|---|------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.10 | 1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 2,2g 5-Amino-2-methylphenol: 1,23g | tiefviolett | unbehandelte Haare: | | | 83 |
| | | | 34,41; +7,27; +13,78 | | | |
| | | | Nach dem Färben: | | | |
| | | | 20,04; +7,55; +0,08 | | | |
| | | | nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C) | | | |
| | | | mit b6 : | | | |
| | | | 31,85; +9,28; +14,54 | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach | | Farbmeßwerte | | Entfärbungs-% |
|------|--|--------------|----------------------------------|--------------|---|---------------|
| | | Färben | L | a | b | |
| 1.11 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol: 1,2 g 5-Amino-2-methylphenol: 0,62 g | intensiv | unbehandelte Haare: | | | |
| | | orange-rot | 34,41; +7,27; +13,78 | | | |
| | | | Nach dem Färben: | | | |
| | | | 27,66; +23,98; +15,06 | | | |
| | | | nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C) | | | 78 |
| | | | mit b6 : | | | |
| | | | 33,83; +10,92; +15,08 | | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | | Farbmeßwerte | | | Entfärbe-% |
|------|---|---------------------|---------------------|--------------|--------|--|------------|
| | | L | a | b | | | |
| 1.12 | 1,4-Diamino2-(2-hydroxyethyl)- | blau-schwarz | unbehandelte Haare: | | | nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C) mit b6: | 83 |
| | benzol-sulfat: 1,25 g | | 34,41; | +7,27; | +13,78 | | |
| | 4-(2-Hydroxyethoxy)-1,3-phenylen- | | Nach dem Färben: | | | | |
| | diamin-dihydrochlorid: 1,20 g | | 19,76; | +0,70; | -2,15 | | |
| | | | | | | | |
| | | | 32,21; | +10,31; | +12,98 | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbé-% |
|------|--|------------------------|---------------------|---------|--------|------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.13 | 4-Amino-3-methylphenol: 1,92 g | rotbraun | unbehandelte Haare: | | | 75 |
| | 1-Naphthol: 0,32 g | | 34,41; | +7,27; | +13,78 | |
| | 5-Amino-2-methylphenol: 1,38 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 2-Amino-4[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol sulfat: 0,61 g | | 28,18; | +15,19; | +11,12 | |
| | nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C): | | mit b6: | | | |
| | | | 34,65; | +9,63; | +14,76 | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbungs-% |
|------|---|------------------------|---------------------|---------|--------|---------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.14 | 1,4-Diamino-2-methylbenzol- | tiefviolett | unbehandelte Haare: | | | 90 |
| | sulfat: 0,55 g | | 34,41; | + 7,27; | +13,78 | |
| | 2-Methyl-1-naphthol-acetat: 0,5 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | 5-Amino-2-methylphenol: 0,31 g | | 20,74; | +7,91; | -0,53 | |
| | nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): | | | | | |
| | | | mit b6: | | | |
| | | | 35,20; | +9,05; | +14,40 | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbung-% |
|------|--|------------------------|------------------------------------|---------|--------|--------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.15 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat: 1,2 g | violett | unbehandelte Haare: | | | |
| | | | 84,20; | -1,36; | +8,81 | |
| | 5-((2,2,2-Trifluorethyl)-amino)-2- methyl-phenol: 1,0 g | | Nach dem Färben: | | | |
| | | | 25,22; | +18,36; | -4,83 | |
| | | | nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): | | | 69 |
| | | | mit b6: | | | |
| | | | 70,83; | +9,59; | +19,81 | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e) | Farbton nach Färben | Farbmeßwerte | | | Entfärbé-% |
|------|---|------------------------|------------------------------------|---------|--------|------------|
| | | | L | a | b | |
| 1.16 | 1,4-Diamino-2-methylbenzol- | intensiv | unbehandelte Haare: | | | |
| | sulfat: 0,55g | rot | 34,41; | +7,27; | +13,78 | |
| | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- | | Nach dem Färben: | | | |
| | 1H-pyrazol: 0,6 g | | 21,13; | +14,99; | +5,29 | |
| | 5-Amino-2-methylphenol: 0,62 g | | nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): | | | 74 |
| | | | mit b6: | | | |
| | | | 35,65; | +10,35; | +16,84 | |

Beispiele 2.1 bis 2.30:

Die Färbung erfolgt auf gebleichten Haaren in der in Beispiel 1 angegeben Weise (Konzentration der Farbstoffvorstufen: 0,05 molar).

Die Entfärbung erfolgt mit den Entfärbegelen **b1**, **b2** oder **b3**.

Auf das gefärbte Haar trägt man die oben beschriebenen Entfärbemittel auf und läßt jeweils 30 Minuten bei 37 Grad Celsius unter einer Plastikabdeckung einwirken, danach wird gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen, mit einer sauren Pflegespülung (pH = 2 - 3) behandelt, mit Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Ergebnisse der Färbe- und Entfärbebehandlungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Färbe- und Entfärbe-Resultate

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.1 | 4-Amino-3-methylphenol; | hell- | b3 | 30 | schwach |
| | 2-Amino-4-[(2-hydroxyethylamino)]- anisol-sulfat | violett | | | gelblich |
| 2.2 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; | dunkel- | b3 | 30 | schwach |
| | 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol-sulfat | blau | | | beige |
| 2.3 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Dihydroxybenzol | braun | b1 | 30 | beige |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.4 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 3-Amino-phenol | intensiv grau- violett | b3 | 30 | schwach rötlichbraun |
| 2.5 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1-Naphthol | dunkel- blau | b2 | 30 | grau |
| 2.6 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)- pyridin | dunkel- blau | b1 | 30 | bräunlich |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.7 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 5-[(2-Hydroxyethylamino)-1,3- benzodioxol-hydrochlorid | grün- schwarz | b3 | 30 | grünlich |
| 2.8 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol | braun | b3 | 30 | hell braun |
| 2.9 | 4-Amino-3-methyl-phenol; 5-Amino-2-methyl-phenol | lachs- farben | b3 | 20 | farblos |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.10 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1-Naphthol | intensiv fuchsia | b1 | 30 | rosa |
| 2.11 | 1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)propan | tiefblau | b3 | 30 | schwach orange-beige |
| 2.12 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat; 5-Amino-2-methyl-phenol | intensiv violett | b2 | 20 | schwach gelblich |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.13 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxy-benzol | fuchsia | b3 | 30 | schwach rosé |
| 2.14 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-Amino-phenol | rot | b3 | 20 | farblos |
| 2.15 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin | blau- schwarz | b3 | 30 | beige-grau |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.16 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol-sulfat | bordeaux- | b2 | 30 | schwach |
| | | rot | | | bordaux-rot |
| 2.17 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxy-2-methyl- benzol | rot | b3 | 30 | schwach rosé |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.18 | 4-Aminophenol; 5-Amino-2-methyl-phenol | lachs- farben | b3 | 20 | farblos |
| 2.19 | 1,4-Diaminobenzol; 5-Amino-2-methyl-phenol | violett | b3 | 30 | schwach beige |
| 2.20 | 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat; 5-Amino-2-methyl-phenol | blau | b3 | 20 | farblos |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.21 | 2,5-Diamino-4-methyl-phenol- dihydrochlorid; | tiefblau | b3 | 30 | schwach grau |
| | 5-Amino-2-methyl-phenol | | | | |
| 2.22 | 4-Amino-3-methylphenol; | beige | b3 | 30 | schwach gelblich |
| | 2,4-Diamino-6-methylphenol | | | | |
| 2.23 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; | braun | b3 | 30 | hellbraun |
| | 3-Amino-2-methylphenol | | | | |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.24 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | intensiv | b3 | 30 | schwach rosé |
| | 3-(2-Hydroxyethyl)amino-phenol | rot | | | |
| 2.25 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 5-(2-Hydroxyethyl)- amino-2-methylphenol | intensiv | b3 | 30 | schwach orange |
| | | orange | | | |
| 2.26 | 4-Amino-3-methyl-phenol; | rosa- | b3 | 20 | farblos |
| | 5-Amino-2-ethyl-phenol | orange | | | |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.27 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 2-Methyl-1-naphthol-acetat | intensiv | b3 | 30 | schwach |
| | | rosa | | | rosa |
| 2.28 | 1,4-Diaminobenzol; 1,3-Diaminobenzol | tiefblau | b3 | 30 | beige |
| | | | | | |
| 2.29 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat; 1,3-Diaminobenzol | tiefblau | b3 | 20 | schwach |
| | | | | | gelblich |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2.30 | 4-Amino-3-methyl-phenol (0,06%); 1-Naphthol (0,04%); 5-Amino-2-methyl-phenol (0,03%) | rosarot | b2 | 20 | farblos |

Beispiele 3.1 bis 3.32:

Die Färbung erfolgt auf gebleichten Haaren in der in Beispiel 1 angegebenen Weise (Konzentration der Farbstoffvorstufen: 0,05 M).

Die Entfärbung erfolgt mit folgenden Mitteln:

A: Entfärbegel (wie b6 in Beispiel 1)

B: Entfärbelösung:

| | |
|----------------------|-------------|
| Ascorbinsäure | 10 g |
| Wasser, vollentsalzt | <u>90 g</u> |
| | 100 g |

C: Entfärbebalsam:

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Cetylstearylalkohol | 4,50 g |
| Cetyllactat | 0,50 g |
| Dimethicone | 0,50 g |
| Cetyltrimethylammoniumchlorid | 0,65 g |
| Ascorbinsäure | 6,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

Der pH-Wert des Entfärbebalsams wird mit einer 2 %igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

D: Entfärbeschaum:

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Cetylstearylalkohol | 1,30 g |
| PEG-35 Castor Oil | 0,47 g |
| Cetyltrimethylammoniumchlorid | 0.94 g |
| Ascorbinsäure | 6,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |
| Propan/Butan (5 bar) | 6,00 g |

Der pH-Wert des Entfärbeschaums wird mit einer 2%igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

Die Haare werden bei 40°C 20 bis 60 Minuten lang mit dem Entfärbemittel behandelt, anschließend gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ergebnisse der Färbe- und Entfärbebehandlungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Färbe- und Entfärbe-Resultate

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- methode | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|---|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.1 | 4-Amino-3-methylphenol; | hell- | B | 60 | schwach |
| | 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino- anisol-sulfat | violett | | | gelblich |
| 3.2 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; | dunkel- | B | 60 | schwach |
| | 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino- anisol-sulfat | blau | | | graublau |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärb- gel | Entfärb- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|--|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 3.3 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1,3-Dihydroxybenzol | braun | C | 45 | hell- braun |
| 3.4 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Aminophenol | intensiv grau- violett | C | 45 | schwach rötlichbraun |
| 3.5 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1-Naphthol | dunkel- blau | C | 60 | grau |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|-----|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.6 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin | dunkel- blau | A | 60 | braun |
| 3.7 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 5-((2-Hydroxyethylamino)-1,3- benzodioxol-hydrochlorid | grün- schwarz | C | 45 | grünlich |
| 3.8 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol | braun | C | 60 | hell braun |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.9 | 4-Amino-3-methylphenol; 5-Amino-2-methylphenol | lachs- farben | D | 20 | farblos |
| 3.10 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1-Naphthol | intensiv fuchsia | B | 45 | rosa |
| 3.11 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3,5-Hydroxy-4-methoxy-benzoesäure | rosa- orange | B | 60 | schwach rosa |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.12 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat; | intensiv | A | 20 | schwach |
| | 5-Amino-2-methylphenol | violett | | | gelblich |
| 3.13 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | fuchsia | A | 30 | schwach |
| | 1,3-Dihydroxybenzol | | | | rosé |
| 3.14 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | rot | A | 20 | schwach |
| | 3-Aminophenol | | | | beige |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.15 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | blau- | B | 60 | grau |
| | 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin | schwarz | | | |
| | | | | | |
| 3.16 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | bordeaux- | B | 60 | schwach |
| | 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino- anisolsulfat | rot | | | bordeaux-rot |
| | | | | | |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.17 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol | rot | B | 60 | schwach rosé |
| 3.18 | 4-Aminophenol; 5-Amino-2-methylphenol | lachs- farben | A | 20 | farblos |
| 3.19 | 1,4-Diaminobenzol; 5-Amino-2-methylphenol | violett | A | 45 | schwach beige |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.20 | 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat; 5-Amino-2-methylphenol | blau | A | 20 | farblos |
| 3.21 | 2,5-Diamino-4-methylphenol- dihydrochlorid; 5-Amino-2-methylphenol | tiefblau | A | 60 | schwach grau |
| 3.22 | 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol; 5-Amino-2-methylphenol | beige | A | 60 | schwach orange |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.23 | 4-Amino-3-methylphenol; 2,4-Diamino-6-methylphenol | beige | A | 60 | schwach gelblich |
| 3.24 | 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Amino-2-methylphenol | braun | A | 60 | hellbraun |
| 3.25 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-(2-Hydroxyethyl)amino-phenol | intensiv rot | B | 60 | schwach rosé |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|--|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.26 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; | intensiv | B | 60 | schwach |
| | 5-(2-Hydroxyethyl)amino-2- methylphenol | orange | | | orange |
| 3.27 | 4-Amino-3-methylphenol/ | rosa- | A | 20 | farblos |
| | 5-Amino-2-ethylphenol | orange | | | |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärbe- gel | Entfärbe- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 3.28 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 2-Methyl-1-naphtholacetat | intensiv rosa | B | 60 | schwach rosa |
| 3.29 | 1,4-Diaminobenzol/ 1,3-Diaminobenzol | tiefblau | A | 60 | beige |
| 3.30 | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzolsulfat/1,3-Diaminobenzol | tiefblau | A | 20 | schwach gelblich |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Entwickler/Kuppler-Kombination | Farbton nach der Färbung | Entfärb- gel | Entfärb- dauer (Minuten) | Farbton nach der Entfärbung |
|------|---|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 3.31 | 4-Amino-3-methylphenol (0,06%); 1-Naphthol (0,04%); 5-Amino-2-m ethylphenol (0,03%) | rosarot | A | 20 | farblos |

Beispiel 4: Tönungsmittel

| | |
|--|-------------|
| HC Blue No. 12 | 0,60 g |
| HC Red No. 13 | 1,00 g |
| Cetylstearylalkohol | 1,30 g |
| Cetyltrimethylammoniumchlorid | 0,47 g |
| ethoxyliertes Rizinusöl (35 Mol Ethylenoxid) | 0,47 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

Der pH-Wert des Tönungsmittels wird auf 5,5 bis 6,5 eingestellt.

10 g des vorstehenden Tönungsmittels werden auf die Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet. Es wird eine rotviolette Färbung erhalten.

Das gefärbte Haar wird mit dem vorstehend beschriebenen Entfärbemittel b1 60 Minuten lang bei 40 Grad Celsius behandelt, danach gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das so behandelte Haar erhält annähernd die Ausgangsfarbe zurück.

Beispiel 5:**a. Enzymatisch oxidierte Haarfarbe**

| | |
|---|-------------|
| Stearylalkohol-polyglykolether (=Steareth 20) | 1,40 g |
| Natriumsulfit | 0,10 g |
| <i>di</i> -Natrium-Ethylendiaminotetraacetat | 0,30 g |
| D-Glucose | 1,00 g |
| Glycerin | 1,00 g |
| Isopropanol | 5,00 g |
| 1,2-Propandiol | 2,00 g |
| 1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat | 0,025 M |
| 5-Amino-2-methylphenol | 0,025 M |
| Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4) | 400 units |
| Peroxidase (EC 1.11.1.7) | 400 units |
| 0.1 M Boratpuffer (pH 8,5) | ad 100,00 g |

b. Entfärbegel (wie **b6** in Beispiel 1)

Das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 60 Minuten bei Raumtemperatur (25 Grad Celsius) werden die Haare gewaschen und getrocknet.

Die tiefviolett gefärbten Haare werden anschließend 20 Minuten bei 40°C mit dem Entfärbegel behandelt. Die Haare werden sodann gründlich gewaschen und getrocknet. Das Haar erhält annähernd seine Ausgangsfarbe zurück.

Beispiel 6: Zweikomponenten-Entfärbeemulsion

| | | |
|----------------------|-------------------------------|---------------|
| <u>Komponente 1:</u> | Cetylstearylalkohol | 4,50 g |
| | Cetyllactat | 0,50 g |
| | Dimethicone | 0,50 g |
| | Cetyltrimethylammoniumchlorid | 0,65 g |
| | Wasser, vollentsalzt | ad 94,00 g |
| <u>Komponente 2:</u> | Ascorbinsäure (pulverförmig) | <u>6,00 g</u> |
| | | 100,00 g |

Die Komponente 1 wird unmittelbar vor der Anwendung mit der Komponente 2 vermischt und der pH-Wert der so erhaltenen gebrauchsfertigen Entfärbezubereitung wird mit einer 2 %igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

Beispiel 7: Entfärbegel

| | |
|--------|---------------------------|
| 8,00 g | Ascorbinsäure |
| 2,00 g | Hydroxyethylcellulose |
| 0,50 g | Silica |
| 0,16 g | di-Kaliumhydrogenphosphat |

Die Mischung wird vor der Anwendung mit 89,34 g warmem Wasser versetzt und gut vermischt. Das so erhaltene Entfärbegel kann zur Entfärbung von Fasern oder Haaren, welche mit oxidativen Farben gefärbt sind, verwandt werden.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbtintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Der Wert D gibt die Farbdifferenz an, die zwischen den unbehandelten und den gefärbten bzw. entfärbten Strähnchen besteht. Er wird folgendermaßen bestimmt:

$$D = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2}$$

wobei L_0 , a_0 und b_0 die Farbmesswerte von unbehandeltem Haar und L_i , a_i und b_i die Werte des behandelten Haares darstellen. Die Entfärberate in Prozent wurde folgendermaßen ermittelt:

$$\text{Entfärbe-\%} = [1 - (D \text{ nach Entfärbung} / D \text{ nach Färbung})] \times 100.$$

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur reduzierenden Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, insbesondere Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Redukton und/oder ein Thiol und/oder ein Sulfit enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus mindestens einem Redukton und mindestens einem Thiol und mindestens einem Sulfit enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Redukton ausgewählt ist aus Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder deren Salzen und Estern, Hydroxypropandial, 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on und Mischungen dieser Verbindungen.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure ausgewählt sind aus Alkalimetallascorbaten, Erdalkalimetallascorbaten, Alkalimetall-isoascorbaten und Erdalkalimetallisoascorbaten.
5. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Ester der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure 6-O-Palmitoyl-ascorbat verwendet wird.
6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure in situ aus Alkalimetallascorbaten,

Erdalkalimetallascorbaten, Alkalimetallisoascorbaten und Erdalkalimetallisoascorbaten und einer Säure erzeugt wird.

7. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Thiol ausgewählt ist aus Cystein oder dessen Salzen, N-Acetylcystein, Cysteamin oder dessen Salzen, Mercaptoacetaldehyd, Penicillamin, Glutathion, Homocystein oder dessen Salzen und Calciumthiolglykolat.
8. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit ausgewählt ist aus Alkalisulfiten und Erdalkalisulfiten.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Redukton in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent enthalten ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Thiol in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösung, Emulsion, Schaum, Creme, Gel, Pulver, Granulat oder als Brausetablette vorliegt.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 1,8 bis 6 aufweist.

14. Verfahren zur reduzierenden Entfärbung von mit einer Kombination aus Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C auf die Fasern einwirken läßt.
15. Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente (I) ein Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere Haaren, und als Komponente (II) ein Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
16. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) eine Farbträgermasse auf der Basis von Farbstoffvorstufen, die bei Zugabe eines Oxidationsmittels einen Oxidationsfarbstoff bilden, enthält.
17. Mehrkomponenten-Kit nach 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
18. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) ein nicht-oxidatives Färbemittel auf der Basis von direktziehenden Farbstoffen ist.

19. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Wasser/n-Propanol-Lösung vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/04699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13 A61K7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 537 (C-1003), 6 November 1992 & JP 04-202120 A (SHISEIDO CO LTD), 22 July 1992, see abstract --- | 1,2,8 |
| A | FR 2 615 390 A (LEEMAN LOPES GINETTE) 25 November 1988 see the whole document --- | 1,7 |
| A | FR 2 657 781 A (OREAL) 9 August 1991 see examples --- -/-- | 1,2,7, 14,15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1998

Date of mailing of the international search report

25/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 97/04699

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DATABASE WPI Week 7516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-26451w XP002055543 & JP 49 081 548 A (YAJIMA T.) 6 August 1974 see abstract</p> <p>---</p> | 1,7 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 152 (C-067), 14 December 1979 & JP 54 129134 A (SHISEIDO CO LTD), 6 October 1979, see abstract</p> <p>---</p> | 1,2,8 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 & JP 07 330560 A (SHISEIDO CO LTD), 19 December 1995, see abstract</p> <p>---</p> | 1 |
| A | <p>DATABASE WPI Week 9433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-264620 XP002055544 & CA 2 111 759 A (EASTMAN KODAK CO.) 19 June 1994 see abstract</p> <p>---</p> | 1,7 |
| A | <p>EP 0 401 454 A (MONO-COSMETIC S. A.) 12 December 1990 cited in the application see the whole document</p> <p>---</p> | 1 |
| A | <p>DE 36 42 097 A (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16 June 1988 cited in the application see the whole document</p> <p>---</p> | 1 |
| A | <p>DE 14 44 216 A (CLAIROL INC.) 21 November 1968 see the whole document</p> <p>---</p> | 1 |
| A | <p>DE 930 581 C (WERNER BUSER ET AL.) 21 July 1955 see the whole document</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04699

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| FR 2615390 A | 25-11-88 | NONE | |
| FR 2657781 A | 09-08-91 | NONE | |
| EP 401454 A | 12-12-90 | CH 677188 A FI 94590 B | 30-04-91 30-06-95 |
| DE 3642097 A | 16-06-88 | JP 63162616 A | 06-07-88 |
| DE 1444216 A | 21-11-68 | CH 479301 A FR 1408167 A GB 995948 A SE 317157 B US 3488138 A | 15-10-69 15-12-65 10-11-69 06-01-70 |
| DE 930581 C | | BE 499903 A CH 309459 A | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/04699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/13 A61K7/135

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherche aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 537 (C-1003), 6. November 1992 & JP 04-202120 A (SHISEIDO CO LTD), 22. Juli 1992, siehe Zusammenfassung --- | 1, 2, 8 |
| A | FR 2 615 390 A (LEEMAN LOPES GINETTE) 25. November 1988 siehe das ganze Dokument --- | 1, 7 |
| A | FR 2 657 781 A (OREAL) 9. August 1991 siehe Beispiele --- | 1, 2, 7, 14, 15 |
| | --- | --- |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Week 7516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-26451w XP002055543 & JP 49 081 548 A (YAJIMA T.) 6.August 1974 siehe Zusammenfassung ---</p> | 1,7 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 152 (C-067), 14.Dezember 1979 & JP 54 129134 A (SHISEIDO CO LTD), 6.Oktober 1979, siehe Zusammenfassung ---</p> | 1,2,8 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30.April 1996 & JP 07 330560 A (SHISEIDO CO LTD), 19.Dezember 1995, siehe Zusammenfassung ---</p> | 1 |
| A | <p>DATABASE WPI Week 9433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-264620 XP002055544 & CA 2 111 759 A (EASTMAN KODAK CO.) 19.Juni 1994 siehe Zusammenfassung ---</p> | 1,7 |
| A | <p>EP 0 401 454 A (MONO-COSMETIC S. A.) 12.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---</p> | 1 |
| A | <p>DE 36 42 097 A (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16.Juni 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---</p> | 1 |
| A | <p>DE 14 44 216 A (CLAIROL INC.) 21.November 1968 siehe das ganze Dokument ---</p> | 1 |
| A | <p>DE 930 581 C (WERNER BUSER ET AL.) 21.Juli 1955 siehe das ganze Dokument -----</p> | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04699

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| FR 2615390 A | 25-11-88 | KEINE | |
| FR 2657781 A | 09-08-91 | KEINE | |
| EP 401454 A | 12-12-90 | CH 677188 A FI 94590 B | 30-04-91 30-06-95 |
| DE 3642097 A | 16-06-88 | JP 63162616 A | 06-07-88 |
| DE 1444216 A | 21-11-68 | CH 479301 A FR 1408167 A GB 995948 A SE 317157 B US 3488138 A | 15-10-69 15-12-65 10-11-69 06-01-70 |
| DE 930581 C | | BE 499903 A CH 309459 A | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.